第 51 卷 第 5 期 2015 年 5 月 第623-630页
金属学报 ACTA METALLURGICA SINICA
Vol.51 No.5 May 2015 pp.623-630

U-Co 系非晶合金的形成与耐蚀性研究*

黄火根[1)] 王英敏[2)] 陈 亮[1)] 蒲 朕[1)] 张鹏国[1)] 刘天伟[1)]

1) 中国工程物理研究院, 绵阳 621900

2) 大连理工大学材料科学与工程学院三束材料改性教育部重点实验室, 大连 116024

摘 要 将U-Co二元系中的富U合金U_xCo_{100-x} (x=50~87.5)作为研究对象, 采用电弧熔炼与甩带方法制备它们的母合金锭与薄带样品, 通过XRD和DSC研究合金样品的相组成与稳定性, 同时采用动电位极化方法研究非晶合金的耐腐蚀性能. 结果表明, 条带非晶形成的成分区间为58.5≤x≤78, 其最佳成分出现在$U_{66.7}Co_{33.3}$附近; 在20 K/min加热速率下, U-Co非晶的晶化温度位于534~550 K之间, 晶化放热焓为4.8~8.5 kJ/mol, 约化晶化温度T_{rx}值最高达0.535; 在50×10^{-6} Cl^-溶液中, U-Co非晶合金的腐蚀电位大都接近-50 mV, 其抗腐蚀能力显著优于贫铀, 且U-Co非晶耐腐蚀性与其形成能力显示出正相关性.

关键词 非晶合金, 铀合金, 快速凝固, 耐腐蚀性能

中图法分类号 TG13 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2015)05-0623-08

STUDY ON FORMATION AND CORROSION RESISTANCE OF AMORPHOUS ALLOY IN U-Co SYSTEM

HUANG Huogen [1), WANG Yingmin [2), CHEN Liang [1), PU Zhen [1), ZHANG Pengguo [1), LIU Tianwei [1)

1) China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900

2) Key Laboratory of Materials Modification by Laser, Ion, and Electron Beams (Ministry of Education), School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024

Correspondent: HUANG Huogen, associate researcher, Tel: (0816)3626743, E-mail: hhgeng2002@sina.com

Supported by National Defense Basic Scientific Research Program of China (No.B1520133007) and Scientific and Technological Development Foundation of China Academy of Engineering Physics (No.2013A0301015)

Manuscript received 2014-10-27, in revised form 2015-02-02

ABSTRACT The formation of amorphous phase has been investigated in U-Co system over a wide range of compositions, namely, U_xCo_{100-x} (x=50~87.5) by mean of melt-spinning. Phase identification for the arc-melted ingots and rapidly quenched alloys, and the thermal stability of the amorphous phases thus formed have been examined by XRD and DSC, respectively. The component phases in the ingot alloys were structurally the same as those presented in U-Co phase diagram, but were associated with a certain compositional metastability. Rapid quenching experiment revealed that the ease of formation of amorphous phase occurred within the composition range of 58.5≤x≤78, and amorphous phase was most readily formed in the vicinity of $U_{66.7}Co_{33.3}$ composition. The dynamical crystallization temperatures of the amorphous phases were determined to be 534~550 K at a DSC heating rate of 20 K/min, and the highest reduced crystallization temperature (relative to the liquidus temperature) as

* 国防基础科研计划项目B1520133007和中国工程物理研究院科技发展基金项目2013A0301015资助
收到初稿日期: 2014-10-27, 收到修改稿日期: 2015-02-02
作者简介: 黄火根, 男, 1980年生, 副研究员, 博士
DOI: 10.11900/0412.1961.2014.00580

calculated to be 0.535, and moreover, the exothermal enthalpies of crystallization were determined to be in a range of 4.8~8.5 kJ/mol. Upon room temperature electrochemical polarization in a 50×10^{-6} Cl^- electrolyte, these amorphous alloys exhibited corrosion potentials as high as about −50 mV, being much more positive than that of depleted uranium. In these amorphous alloys, it has also been found that the rust resistance performance appears to be parallel to the ease of amorphous phase formation.

KEY WORDS amorphous alloy, uranium alloy, rapid solidification, corrosion resistance

铀合金在核领域具有重要应用. 然而, 现役铀合金的结构为晶态, 腐蚀问题是影响其工程应用的关键因素之一[1~3]. 非晶态合金[4~13]具有单相、成分均匀、无位错与晶界缺陷等特点, 因而通常具有较好的耐蚀性. 开发耐蚀性好的铀基非晶新合金有望拓展铀合金的应用.

铀合金具有高化学活性、放射性和一定的化学毒性, 合金制备工艺复杂、困难. 而且, 铀合金的相图和热力学数据非常匮乏. 这制约了人们对铀基非晶形成规律、热稳定性和性能的系统研究. 1969 年, Bethune[14]采用辐照方法在U-Si体系中获得了非晶. 随后, Giessen和Elliott等[15~17]采用Duwez枪法与锤-砧法制备并研究了U-*M* (*M*=Fe, Mn, Co, Ni, Cr, V, Si, Os, Ir, Pd)体系的非晶. 文献[16]报道了对U-*M*非晶合金热稳定性的初步研究结果, 但未提供具体的差示扫描量热分析(DSC)曲线, 特别是, 文中提供的$U_{67}Fe_{33}$的X射线衍射(XRD)谱中包含3个强度不同的漫散衍射峰. 而文献[17]报道的$U_{85.7}Fe_{14.3}$快淬样品的XRD谱中, 第1和第2强衍射峰非常尖锐. 对比该成分处的辐照、熔体快淬加辐照、熔体快淬3种样品的DSC数据发现, 熔体快淬样品的晶化放热焓明显小于前两者. 由于没有微结构观察证据, $U_{85.7}Fe_{14.3}$熔体快淬样品是否为纯非晶态结构值得商榷. 需要指出的是, 文献[16]中制备的熔体快淬样品均为碎片状, 质量非常不均匀, 影响了后续的结构和性能表征. 1985年, Drehman和Poon等[18,19]首次采用甩带方法制备出U-Co, U-Fe与U-Ni体系非晶条带, 且提供了$U_{85.7}Co_{14.3}$样品的XRD谱和$U_{72}Co_{28}$的DSC曲线. 其中, $U_{85.7}Co_{14.3}$的XRD谱也包含了3个漫散衍射峰, $U_{72}Co_{28}$的DSC曲线在275~285 K温区显示尖锐的晶化放热峰. 1987年, Nastasi和Parkin[20]采用锤-砧法获得U_6Fe快淬合金, 研究了样品中非晶相的含量对晶化动力学的影响, 发现晶化温度随着非晶相含量的增加而升高. 总之, 铀基非晶合金的已有研究非常有限, 尤其缺乏针对具体体系的非晶形成规律、热稳定和耐蚀性的系统研究.

本研究选择U-Co体系, 通过急冷甩带技术在很宽的成分范围U_xCo_{100-x} (x=50.0~87.5, 原子分数, 下同)内制备条带样品, 结合XRD, DSC与电化学分析技术系统地研究了非晶的成分规律、热稳定性与抗腐蚀性能.

1 实验方法

本研究中合金的成分范围为U_xCo_{100-x} (x=50~87.5). 基于U-Co二元相图[21]的特征, 在富U的U_6Co相附近选定$U_{87.5}Co_{12.5}$, $U_{85.7}Co_{14.3}$, $U_{83.3}Co_{16.7}$和$U_{78}Co_{22}$ 4个成分; 在深共晶点$U_{62.5}Co_{37.5}$附近选择$U_{58.5}Co_{41.5}$, $U_{62.5}Co_{37.5}$, $U_{65}Co_{35}$, $U_{66.7}Co_{33.3}$, $U_{69.2}Co_{30.8}$ 和 $U_{72}Co_{28}$ 6个成分; 在UCo相附近选择$U_{55}Co_{45}$和$U_{50}Co_{50}$ 2个成分. 实验采用纯度约99.5%的低碳贫铀, 杂质主要为U-C化合物; 纯度>99.9%的Co. 按照相应成分配料后, 采用NMS-II型小型亚稳合金制备炉, 在纯度99.999%以上的高纯Ar气保护下制备质量约10 g的母合金锭. 为保证成分均匀, 母锭反复熔炼4次. 母合金破碎后用于急冷甩带, Cu辊(直径260 mm, 宽50 mm, 旋转频率0~100 Hz)线速度选择50 m/s, Cu辊水冷流速约150 mL/s, 顶吹气体压差约为0.04 MPa. 本实验获得的U-Co非晶薄带宽约1 mm, 厚度约20 μm, 连续均匀、平直无毛边、表面光亮, 且实验过程中发现含非晶相的条带样品180°弯折不发生断裂. 图1给出了非晶薄带样品的实物照片, 包括弯折成V和W形的效果图.

采用EMPYREAN型X射线衍射仪(CuK_α)分析U-Co合金母合金锭和薄带的相组成, 衍射角2θ扫描范围为20°~100°. 采用STA-409CD型DSC测试条带合金的热稳定性, 加热温度区间为室温至1273 K, 加热速率为20 K/min. 采用动电位极化法评价U-Co非晶的抗腐蚀能力. 动电位极化测试在PARSTAT 2263电化学工作站上进行, 非晶合金为工作电极, 饱和甘汞电极为参比电极, Pt丝为辅助电极. 腐蚀介质是50×10^{-6} Cl^-溶液, 测试温度为室温. 动电位极

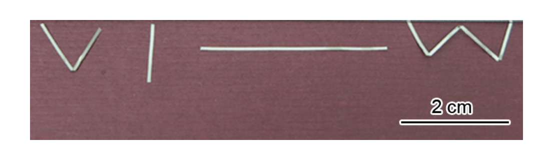


图1 U-Co快淬薄带样品的形貌

Fig.1 Optical morphology of as-received U-Co ribbons

化扫描速率为 1 mV/s, 极化范围为–250 mV (相对于开路电位) 至点蚀电位. 若未出现点蚀电位, 则在 300 mV(相对于开路电位)处停止测试.

2 实验结果

2.1 样品的相组成

2.1.1 母合金样品的相组成 图 2 给出了 U_xCo_{100-x} (x=50~87.5) 母合金的 XRD 谱. 由图可见, x=50, 55, 58.5, 62.5, 65, 66.7, 69.2, 72, 78 和 83.3 的合金都是由体心四方(bct)结构的 U_6Co 相和 bcc 结构的 UCo 相组成的双相混合物. 这 2 个相的单胞内原子数较多, 其中, U_6Co 相中原子占位复杂. 表 1 列出了不同样品中各相的实测晶格参数. 其中, U_6Co 相 a=1.0266~1.0483 nm, c=0.5123~0.5276 nm; UCo 相 a=0.6317~0.6428 nm, 与文献[22]报道的 U_6Co 相 (a=1.03600 nm, c=0.52100 nm) 和 UCo 相(a=0.63557 nm)的晶格参数接近. 结合图 1 和

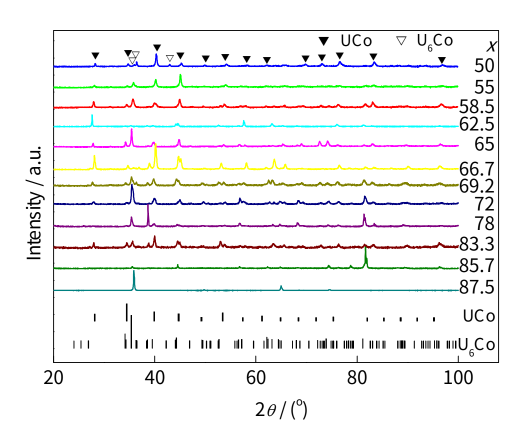


图 2 U_xCo_{100-x} (x=50~87.5)母合金的 XRD 谱

Fig.2 XRD patterns of U_xCo_{100-x} (x=50~87.5) ingot alloys

表 1 U_xCo_{100-x} (x=50~87.5)母合金的相组成及晶格参数

Table 1 Component phases and lattice parameters of U_xCo_{100-x} (x=50~87.5) ingot alloys

x	Phase	Lattice parameter / nm	Cell volume / nm^3
50	UCo	a=0.6317	0.2521
	U_6Co	a=1.0266, c=0.5160	0.5438
55	UCo	a=0.6353	0.2564
	U_6Co	a=1.0313, c=0.5205	0.5536
58.5	UCo	a=0.6352	0.2563
	U_6Co	a=1.0303, c=0.5190	0.5509
62.5	UCo	a=0.6420	0.2646
	U_6Co	a=1.0483, c=0.5245	0.5764
65	UCo	a=0.6418	0.2644
	U_6Co	a=1.0430, c=0.5233	0.5693
66.7	UCo	a=0.6357	0.2569
	U_6Co	a=1.0350, c=0.5171	0.5539
69.2	UCo	a=0.6428	0.2656
	U_6Co	a=1.0441, c=0.5248	0.5721
72	UCo	a=0.6385	0.2603
	U_6Co	a=1.0416, c=0.5210	0.5652
78	UCo	a=0.6417	0.2642
	U_6Co	a=1.0457, c=0.5206	0.5693
83.3	UCo	a=0.6374	0.2590
	U_6Co	a=1.0373, c=0.5197	0.5602
85.7	U_6Co	a=1.0367, c=0.5276	0.5670
87.5	U_6Co	a=1.0334, c=0.5123	0.5470

表 1 可以看出, 随着 U 含量的增加, U_6Co 与 UCo 相的衍射峰位和晶格参数没有规律性的变化趋势. 这表明, 在慢冷凝固的母合金锭中, U_6Co 和 UCo 相实际成分都偏离各自严格的化学计量比. 此外, 这些合金相的衍射峰相对强度与粉末标准谱不完全一致, 反映出它们的晶粒存在一定程度的晶体学择优取向. 例如, 在 x=62.5 的铸态合金中, (200) 晶面的择优取向较强. 对于 x=85.7 与 87.5 的合金, XRD 谱中 UCo 相的衍射峰基本消失, 主要为 U_6Co 相, 其晶格参数也由表 1 给出. 总而言之, 由 Cu 坩埚内慢冷形成的 U-Co 母合金的相组成基本与热力学平衡相图中各个成分处的相组成一致, 但其中的 U_6Co 与 UCo 相存在一定的成分亚稳.

2.1.2 条带样品的相组成 图 3 给出了 U_xCo_{100-x} (x=50~87.5)快淬条带的 XRD 谱. x=50 和 55 成分处形成了近 UCo 单相结构, 而 x=58.5 和 62.5 的合金中非晶、U_6Co 与 UCo 共存, 其中非晶漫散峰位于 35°~45°之间, 由此表明共晶成分 $U_{62.5}Co_{37.5}$ 的非晶形成能力较差. 需要指出的是, UCo 相在 x=50 和 55 的合金薄带中 (220) 晶面衍射最强, 而在 x=58.5 和 62.5 的薄带中仅出现(200)衍射峰, 呈明显的择优取向. 在 x=65, 66.7, 69.2, 72 和 78 成分处的样品中非晶为主相, 少量 UCo 相与之共存. 基于 XRD 谱中非晶相主漫散峰的峰形对称性和平滑程度, 可初步判断在 x=65, 66.7 和 69.2 成分处的合金条带的非晶含量较高, 非晶形成能力较大. 通过计算 UCo 相与非晶相的峰面积, 这 3 个合金中 UCo 相的含量可半定量为 9.5%, 4.8% 与 14.5%, 由此可进一步看出 $U_{66.7}Co_{33.3}$ 合金的非晶形成能力更大. 而 x=83.3, 85.7 和 87.5 成分处的条带合金中基本无非晶相, 形成了与底心正交结构的 α-U 同型的过饱和固溶体相, 其晶格参数分别为: x=83.3 时, a=0.2860 nm, b=0.5840 nm,

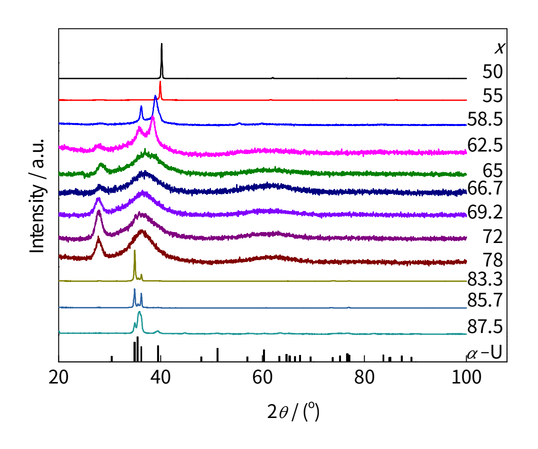


图 3 U_xCo_{100-x} (x=50.0~87.5)合金条带的 XRD 谱

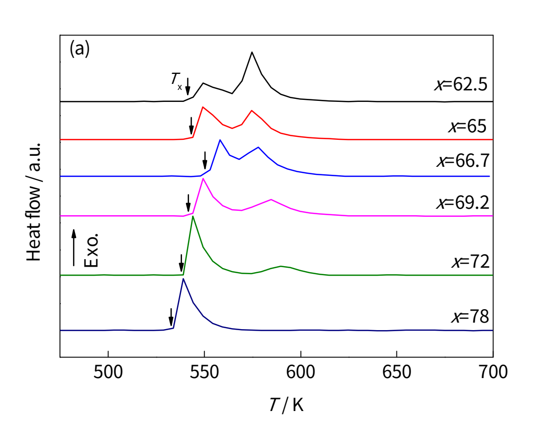
Fig.3 XRD patterns of U_xCo_{100-x} (x=50~87.5) alloy ribbons

c=0.5010 nm; x=85.7 时, a=0.2858 nm, b=0.5860 nm, c=0.4960 nm; x=87.5 时, a=0.2856 nm, b=0.5832 nm, c=0.4961 nm. 这些点阵参数与纯 α-U[23] 的数据(a=0.2854 nm, b=0.5870 nm, c=0.4955 nm)相近. 因而, 在 x=83.3, 85.7 和 87.5 合金处快淬造成显著的成分亚稳. 对于 $U_{85.7}Co_{14.3}$ 的合金, Drehman 和 Poon[18] 曾报道其能形成非晶, 并给出了 XRD 谱 (MoK_α, λ=0.07093 nm), 该 XRD 谱显示 3 个散漫峰, 其中第 1 个和第 2 个漫散峰分别位于 2θ=17.5°和 27.5°附近, 这 2 个峰呈现较高的衍射强度. 将其转换为 CuK_α 辐射(λ=0.15406 nm), 则非晶漫散峰位于 2θ=37°与 62°左右(2θ=28°附近的衍射峰归因于 UCo 相), 与本实验中 x=65, 66.7, 69.2, 72 和 78 的合金的非晶衍射峰位接近(图 3). 由于文献[18]中采用的甩带速率为 50~75 m/s 之间, 为进一步对比实验结果, 本工作在 75 m/s 的甩带速率下也制备了 $U_{85.7}Co_{14.3}$ 合金薄带, 但并未得到非晶相, 而主要得到 α-U 固溶体相.

上述实验结果表明, 在慢冷凝固条件下, 除了在 x=85.7 和 87.5 成分附近形成了近单相 U_6Co 外, 其它成分合金处均得到成分亚稳的 U_6Co 与 UCo 相. 在甩带速率为 50 m/s 的熔体快淬条件下, 高 U 含量($x \geq 83.3$)处发生显著的成分亚稳, 形成了超饱和 α-U 相; 在低 U 含量($50 \leq x \leq 55$)处形成了 UCo 相; 而非晶可在 $58.5 \leq x \leq 78$ 范围内形成, 其中 x=62.5 合金的非晶形成能力较差. U-Co 二元系非晶形成能力围绕共晶点不对称, 在相图共晶点右侧附近高 U 含量成分处非晶形成能力较大, 成分区间大致为 x=66.7~69.2. 确定的 U-Co 二元系非晶成分范围与 Giessen 等[15]报道的($U_{60}Co_{40}$~$U_{80}Co_{20}$)相近, 也位于 Drehman 和 Poon[18]报道的 $U_{40}Co_{60}$~$U_{90}Co_{10}$ 成分范围内. 同时, Giessen 等[15]的研究指出, 在 U-Co 非晶合金中, 少量 U_6Co 和另一主要未知相与非晶相共存, 而本实验得到的共存相为 U_6Co (在 $U_{58.5}Co_{41.5}$ 和 $U_{62.5}Co_{37.5}$ 中)和 UCo 相, 其中后者为主.

2.2 热稳定性

图 4a 为 U_xCo_{100-x} (x=62.5~78)条带在 20 K/min 升温速率下的 DSC 曲线, 均未出现明显的玻璃化转变温度(T_g)特征. 其中, x=78 合金样品呈现典型的单峰晶化行为, 其它为双峰晶化. 表 2 列出了这些合金的初始动态晶化温度参数(T_x), 其值位于 534~550 K 之间, 且随着 U 含量的提高, T_x 值显示先增加后减小的趋势, 在 x=66.7 成分处达到最高值, 为 550 K. Giessen 等[15]采用 40 K/min 加热速率测量了 $U_{60}Co_{40}$~$U_{80}Co_{20}$ 之间的非晶样品的热稳定性, 发现它



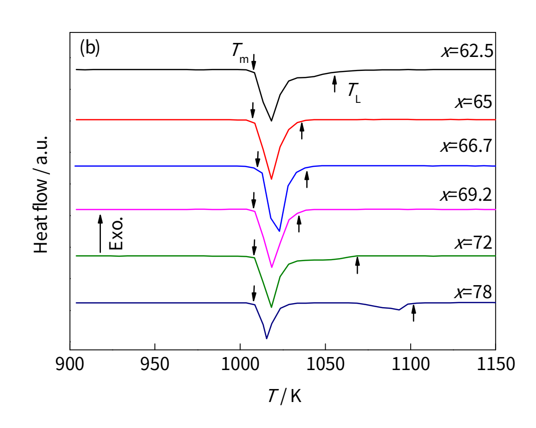


图 4 U_xCo_{100-x} (x=62.5~78)条带样品的DSC曲线

Fig.4 DSC curves of the crystallization (a) and the melting behaviors (b) of U_xCo_{100-x} (x=62.5~78) ribbon samples (Heating rate is 20 K/min, T_x—crystallization temperature, T_m—melting temperature, T_L—liquidus temperature)

表 2 U_xCo_{100-x} (x=62.5~78)非晶合金的热稳定性参数

Table 2 Thermal stability parameters of U_xCo_{100-x} (x=62.5~78) amorphous alloys

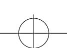
x	T_x / K	T_m / K	T_L / K	T_x / T_L	ΔH_c / (kJ· mol^{-1})
62.5	544	1010	1057	0.515	7.9
65	545	1010	1026	0.531	7.6
66.7	550	1013	1028	0.535	8.5
69.2	543	1010	1026	0.529	7.0
72	541	1010	1068	0.507	6.2
78	534	1010	1099	0.486	4.8

Note: ΔH_c—crystallization enthalpy

们的晶化过程包含2~3个晶化峰, 其中T_x位于545~555 K范围. 而Drehman和Poon[18]报道$U_{42}Co_{58}$~$U_{90}Co_{10}$之间的非晶合金在加热速率10 K/min条件下获得的T_x为509~534 K. 对于同一样品, 加热速率越高, 所测的动态晶化温度会越高, 显然本实验与文献报道的T_x数据反映出这种趋势. 另一方面, 这些条带样品的晶化放热焓(ΔH_c)处于4.8~8.5 kJ/mol, 而Drehman和Poon[18]报道$U_{42}Co_{58}$~$U_{90}Co_{10}$成分范围内的非晶合金的ΔH_c位于4~9 kJ/mol, Elliott等[17]报道$U_{85.7}Fe_{14.3}$非晶合金的ΔH_c为4.2 kJ/mol. 在同样的升温速率(20 K/min)下, $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$与$Ca_{65}Mg_{15}Zn_{20}$块体非晶合金的$\Delta H_c$分别为4.2 kJ/mol[24]与1.7 kJ/mol[25], 而$Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10.0}Be_{22.5}$非晶合金与$Pd_{43}Ni_{10}Cu_{27}P_{20}$非晶合金的$\Delta H_c$分别为0.34 kJ/mol[26]与0.3 kJ/mol[27]. 显然, 这些常规非晶的放热显著低于U-Co非晶合金, U-Co非晶在晶化过程中表现出更强的热效应.

从图4b所示的熔化曲线看, x=62.5, 72和78的3个合金显示双峰熔化行为, 但第2个熔化峰都很弱. 而x=65, 66.7和69.2合金为近单峰熔化, 这意味着在条带加热晶化过程中, 偏离平衡共晶成分的这3个合金的过冷液体形成了类共晶组织, 另一方面也反映出当非晶条带中UCo或U_6Co晶体相更多时, 合金熔化行为更加复杂. 表2列出了这些合金的熔化温度(T_m)和液相线温度(T_L)参数, 可以发现它们的T_m基本一致, 位于1010 K附近, 与平衡相图中对应的共晶温度1007 K接近. x=65, 66.7和69.2非晶样品的T_L接近, 位于1026~1028 K范围, x=62.5的T_L为1057 K, 而x=78成分的T_L为1099 K, 接近U_6Co的平衡熔化温度(1099 K).

为了评估合金的非晶形成能力, Turnbull[28]建议采用约化玻璃温度$T_{rg}=T_g/T_L$作为判据. 由于在U-Co非晶DSC曲线中没有观测到T_g, 本工作参照文献[15,18]中的处理, 采用约化晶化温度$T_{rx}=T_x/T_L$作为非晶形成能力的评价参数. 在x=62.5~78成分范围的T_{rx}值范围为0.486~0.535, 且随着U含量的提高,



T_{rx}先增加后减小, 其中最低值对应于x=78的合金, 而最高值对应于x=66.7合金(表2). 结合XRD结果可初步认为, U-Co体系中x=66.7合金的非晶形成能力最强. 在Giessen等[15]的报道中, $U_{60}Co_{40}$~$U_{80}Co_{20}$之间的合金的T_x/T_m介于0.54~0.55之间, 变化趋势不明显. 而在Drehman和Poon[18]的报道中, $U_{42}Co_{58}$~$U_{90}Co_{10}$之间的合金的T_x/T_L位于0.38~0.51范围, 并随着U含量提高先增加后降低, 其中最高值对应于$U_{72}Co_{28}$合金. 文献报道与本实验的结果存在明显差异.

2.3 抗腐蚀性能

图5为U_xCo_{100-x} (x=62.5~78)非晶合金与贫铀(DU)在50×10^{-6} Cl$^-$溶液中的动电位极化曲线. 除了x=78合金的腐蚀电位(E_{corr})低于−100 mV外, 其它几个合金的腐蚀电位E_{corr}都接近−50 mV, 显著高于DU的E_{corr}, 而且比表面镀Al的铀金属的E_{corr}(低于−500 mV)[2]高出很多. 可见, U-Co非晶合金具有较强的抗腐蚀能力. x=62.5, 65和69.2的3个U-Co合金的E_{corr}及点蚀电位(E_{pit})比较接近, 并且均表现出"伪钝化"特征, 说明合金表面仍形成了具有一定保护作用的氧化物膜. x=72合金虽然具有较高的E_{corr}, 但当极化电位稍高于E_{corr}之后便表现出点蚀特征. x=78合金的E_{corr}明显比其他合金低, 且阳极极化部分只表现出活性溶解特征. 从动电位极化曲线来看, 这些U-Co非晶合金中, x=62.5, 65和69.2合金抗腐蚀能力相对较好, x=72合金次之, x=78合金最差. 结合前面的热稳定性数据来看, U-Co系列非晶合金的抗腐蚀能力与非晶形成能力之间存在正关联性, 这同时意味着, 晶体相的存在对非晶合金的抗腐蚀性不利.

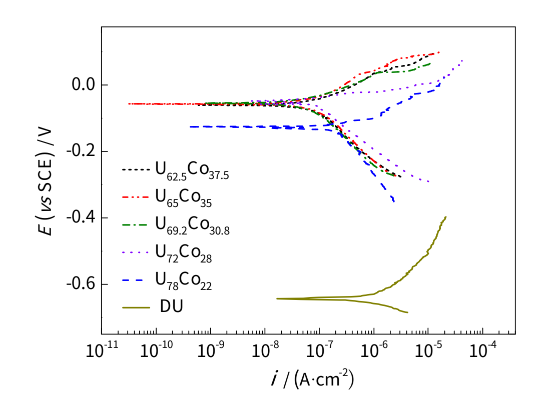


图5 U_xCo_{100-x} (x=62.5~78)非晶合金与贫铀(DU)在50×10^{-6} Cl$^-$溶液中的室温极化曲线

Fig.5 Polarization curves of U_xCo_{100-x} (x=62.5~78) amorphous alloys and depleted uranium (DU) in a 50×10^{-6} Cl$^-$ electrolyte at room temperature (E—potential, i—current density)

3 讨论

从热力学亚稳平衡、晶化动力学和杂质影响三个方面分别讨论本实验中U-Co非晶的形成. 首先, U-Co体系的非晶成分特点偏离Cohen和Turnbull[29]提出的共晶原则. Chen[30]最早在综述中总结了Pd-Si, Zr-Ni, Ca-Al, Zr-Cu, Hf-Be等几个典型二元体系中的非晶成分特点, 发现这些体系中具有高非晶形成能力的成分都偏离平衡相图中的共晶点, 其中Zr-Cu与Ca-Al体系偏向于高熔点相一端, Pd-Si与Zr-Ni体系偏向于低熔点相一端, 而Hf-Be体系则居中. 在Zr-Cu体系中, Wang等[31]的实验证实, 在$Cu_{51}Zr_{14}$-$Cu_{10}Zr_7$成分范围内, 具有较高非晶形成能力的成分也是偏向高熔点相($Cu_{51}Zr_{14}$)一端. 基于Cahn[32]的热力学亚稳平衡理论, Dubey和Ramachandrarao[33]研究了大量共晶相图, 最早从理论上预言了非晶形成能力围绕共晶点不对称. 后来, Highmore和Greer[34]提出, 在亚稳相图中共晶成分附近对应于大的非晶形成能力. 基于Highmore和Greer[34]的建议, 并注意到$U_{66.7}Co_{33.3}$成分附近合金的单峰熔化特征, 推测这个合金成分附近落入图6虚线所夹的亚稳共晶区域. 显然, 亚稳共晶点附近的液相线延伸到更低温度, 可造成更高的T_{rx}, 这与表2中T_{rx}数据规律相吻合.

进一步, 从U_6Co和UCo相的晶体结构来看, 前者原子占位复杂, 在不同原子位置具有显著的化学

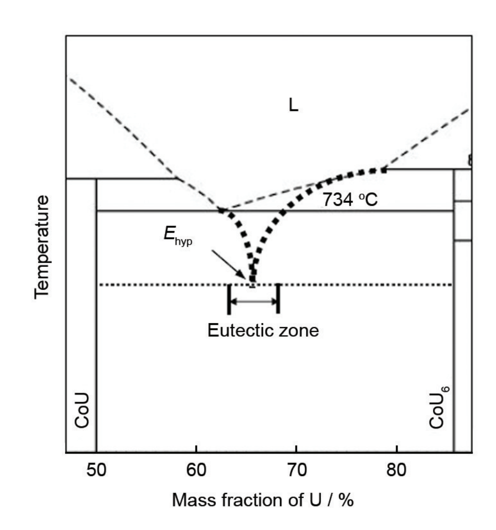


图6 U-Co局部平衡相图[21]及其扩展的亚稳相区示意图

Fig.6 Schematic illustration of partial U-Co equilibrium phase diagram[21] and its metastable phase extension denoted by the bold dotted lines (E_{hyp} means hypothetical deep eutectic and the metastable eutectic zone coincides with the composition range of amorphous phase formation upon liquid quenching)

和拓扑短程序(原子团簇), 而后者的具体原子占位存在显著的化学无序, 且其bcc的晶体结构也较为简单, 密堆程度较低[22]. 合金热力学研究[35,36]表明, 在给定体系中, 金属间化合物的生成焓通常显示负极大值. 因此, 在非晶研究中, 研究人员[37~40]认为金属间化合物附近成分的熔体中存在稳定的原子团簇. 这些原子团簇的存在将影响过冷液体的黏性流动. 基于纯粹的动力学观点, 将非晶固体处理成构型冻结的液体, 即 T_g 对应于 10^{13} Pa•s 这一剪切黏度. 那么, 对于U-Co平衡相图中共晶点 $U_{62.5}Co_{37.5}$ 富U一侧的合金, 其过冷液体中有可能存在与 U_6Co 相局域结构类似的原子团簇, 它们将使得过冷液体黏性流动的阻力高于结构完全无序的过冷液体, 因而只有通过升高温度, 在较高的热激活条件下过冷液体的黏度才能降低, 这意味着在 $U_{62.5}Co_{37.5}$ 成分的富U端附近的U-Co合金的 T_g 将逐渐升高. 同时, 这些短程序的存在也将在一定程度上降低液相线温度[37~39]. 总之, 在 $U_{62.5}Co_{37.5}$ 右侧附近富U合金的过冷液体在亚稳热力学和动力学两方面都相对有利于非晶形成.

U-Co合金熔体的快淬实验表明: 在高U ($x\geq83.3$)成分处超饱和 α-U相是非晶竞争相, 在低U含量($50\leq x\leq55$)成分处UCo相为竞争相, 而且这些成分处样品的相组成基本为单相. 由于接近同成分晶化, 这类晶化相形核的成分条件非常容易满足, 在快淬动力学上很难控制. 而在U含量为62.5%~78%范围内, 非晶竞争相为UCo和 U_6Co 两相, 由于这2相的成分偏离合金名义成分较大, 它们的形核和长大都需要组元原子的长程扩散, 因此在该成分区间的合金的晶化动力学相对困难, 从而有利于形成非晶. 对比UCo和 U_6Co 这2种竞争相, 尽管后者形核的成分条件更有利, 但该相的晶体结构非常复杂, 在形核和长大过程中原子重排动力学相对缓慢. 另一方面, 由于合金的成分靠近 U_6Co 一侧, 合金中容易形成与该相相关的密堆原子团簇, 排出更多过剩体积, 从而反过来将可能有利于结构较简单、密堆度较低的UCo相形核. 定性分析表明, UCo相对易于形核, 与非晶竞争形成, 这与本实验的相鉴定结果吻合.

此外, 由于U原料中存在大量U-C化合物杂质, 异质形核对非晶形成的影响必须考虑. 由于这种杂质的存在, 与非晶竞争的UCo相极易形核, 从而, 抑制其晶核长大成为改善U-Co合金非晶形成能力的关键. 为此, 有必要尽可能地提高U-Co合金熔体的冷却速率. 鉴于此, 对 x=66.7的U-Co合金采用高于80 m/s的Cu辊线速度进行了快淬实验. 但实验上依然未能抑制UCo相的析出, 这表明U-Co合金中晶体生长所需的元素扩散动力学极为迅速. 基于非晶合金中元素扩散的研究结果[41], 推测这很有可能与小原子Co在过冷熔体中的解耦合快速扩散行为有关.

为提高非晶形成能力, 针对U-Co体系进行了多元合金化处理, 通过添加合适的组元造成UCo相失稳且增加原子扩散难度, 采用低纯U原料的条件下成功制备出单一非晶相的合金, 相关研究结果将在后续工作中报道.

4 结论

(1) 在U-Co体系中, 慢冷 U_xCo_{100-x} (x=50~87.5)合金锭的相组成基本与平衡相图一致.

(2) U-Co合金在快速凝固过程中, 获得了明显的成分和结构亚稳态. $x\geq83.3$ 时形成超饱和 α-U相; $50\leq x\leq55$ 范围内形成UCo相; $58.5\leq x\leq78$ 范围内形成非晶相.

(3) 共晶点 $U_{62.5}Co_{37.5}$ 的富U端合金的非晶形成能力较大, 较佳的非晶能力出现在 $U_{66.7}Co_{33.3}$ 成分附近.

(4) U-Co非晶合金的腐蚀电位约为−50 mV, 其耐蚀能力明显优于贫铀, 且合金的耐腐蚀性与非晶形成能力之间具有正相关性.

感谢中国工程物理研究院的唐县娥、陈向林、王勤国、张延志等同志和大连理工大学董闯教授、羌建兵老师对本工作的帮助.

参考文献

[1] Wang Q F, Liu Q H, Chen L, Shuai M B, Wang X H, Lang D M, Liu W H. *Rare Met Mater Eng*, 2012; 41: 494
(王庆富, 刘清和, 陈 林, 帅茂兵, 王晓红, 郎定木, 刘卫华. 稀有金属材料与工程, 2012; 41: 494)

[2] Wang Q F, Zhang P C, Chen L, Liu Q H, Lang D M, Wang X H. *Atomic Energy Sci Technol*, 2009; 43: 594
(王庆富, 张鹏程, 陈 林, 刘清和, 郎定木, 王晓红. 原子能科学技术, 2009; 43: 594)

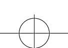
[3] Fu X G, Wang X L, Bai Z M, Zhao Z P. *Ordnance Mater Sci Eng*, 2001; 24(4): 13
(伏晓国, 汪小琳, 柏朝茂, 赵正平. 兵器材料科学与工程, 2001; 24(4): 13)

[4] Hashimoto K. In: Luborski F E ed., *Amorphous Metallic Alloys*, London: Butterworth & Co. Ltd., 1983: 471

[5] Wang W H. *Prog Phys*, 2013; 55: 177
(汪卫华. 物理学进展, 2013; 55: 177)

[6] Zhang L C, Shen Z Q, Xu J. *Acta Metall Sin*, 2004; 40: 981
(张来昌, 沈智奇, 徐 坚. 金属学报, 2004; 40: 981)

[7] Xu M, Yi J, Quan M X, Wang Y D, Zuo L. *Acta Metall Sin*, 2009; 45: 91



(徐 民, 易 军, 全明秀, 王沿东, 左 良. 金属学报, 2009; 45: 91)
[8] Wu Z Y, Guo S F, Li N, Liu L. *Acta Metall Sin*, 2009; 45: 249
(吴泽宇, 郭胜峰, 李 宁, 柳 林. 金属学报, 2009; 45: 249)
[9] Wang N, Li C R, Du Z M. *Acta Metall Sin*, 2008; 44: 1111
(王 娜, 李长荣, 杜振民. 金属学报, 2008; 44: 1111)
[10] Sun Y J, Wei X S, Huang Y J, Shen J. *Acta Metall Sin*, 2009; 45: 243
(孙亚娟, 魏先顺, 黄永江, 沈 军. 金属学报, 2009; 45: 243)
[11] Liu B, Liu L, Chen Z Y. *Acta Metall Sin*, 2007; 43: 82
(刘 兵, 柳 林, 陈振宇. 金属学报, 2007; 43: 82)
[12] Dong T Y, Yang B, He J P, Zhang Y. *Acta Metall Sin*, 2009; 45: 232
(董亭义, 杨 滨, 何建平, 张 勇. 金属学报, 2009; 45: 232)
[13] Yuan L, Qiang J B, Pang C, Wang Y M, Wang Q, Dong C. *Acta Metall Sin*, 2011; 47: 1003
(袁 亮, 羌建兵, 庞 厰, 王英敏, 王 清, 董 闯. 金属学报, 2011; 47: 1003)
[14] Bethune B. *J Nucl Mater*, 1969; 31: 197
[15] Giessen B C, Elliott R O. In: Cantor B ed., *Pro 3rd Int Conf on Rapid Quenching*. The University of Sussex, Brighton, England: The Metals Society, 1978: 406
[16] Elliott R O, Giessen B C. *Scr Metall*, 1982; 30: 785
[17] Elliott R O, Koss D A, Giessen B C. *Scr Metall*, 1980; 14: 1061
[18] Drehman A J, Poon S J. *J Non-Cryst Solids*, 1985; 76: 321
[19] Poon S J, Drehman A J, Wong K M, Clegg A W. *Phys Rev*, 1985; 31B: 3100
[20] Nastasi M, Parkin D M. *Solid State Commun*, 1987; 62: 617
[21] Ishida K, Nishizawa T. In: Massalski T B, Okamoto H eds., *Binary Alloy Phase Diagram*, Materials Park, Ohio: ASM International, 1990: 1
[22] Baenziger N C, Rundle R E, Snow A L, Wilson A S. *Acta Cryst*, 1950; 3: 34
[23] Lander G H, Mueller M H. *Acta Cryst*, 1970; 26B: 129
[24] Liu L, Wu Z F, Chen L. *Chin Phys Lett*, 2002; 19: 1483
[25] Hu L, Ye F. *J Alloys Compd*, 2013; 557: 160
[26] Busch R, Kim Y J, Johnson W L. *J Appl Phys*, 1995; 77: 4039
[27] Gallino I, Schroers J, Busch R. *J Appl Phys*, 2010; 108: 063501-1
[28] Turnbull D. *Contemp Phys*, 1969; 10: 473
[29] Cohen M H, Turnbull D. *Nature*, 1961; 189: 131
[30] Chen H S. *Rep Prog Phys*, 1980; 43: 353
[31] Wang D, Li Y, Sun B B, Sui M L, Lu K, Ma E. *Appl Phys Lett*, 2004; 84: 4029
[32] Cahn J W. In: Mehrabian R, Kear B H, Cohen M H eds., *Rapidly Solidification Processing*, Baton Rouge, LA: Claitor's Publishing Div., 1980: 25
[33] Dubey K S, Ramachandrarao P. *Int J Rapid Solidif*, 1990; 5: 127
[34] Highmore R J, Greer A L. *Nature*, 1989; 339: 363
[35] Anantharaman T R. *Metallic Glasses: Production, Properties and Applications*. Aedermannsdorf, Switzerland: Trans Tech Publications Inc., 1984: 38
[36] De Boer F R, Boom R, Mattens W C M, Miedema A R, Niessen A K. *Cohesion in Metals*. Amsterdam: Elsevier, 1989: 224
[37] Chen H S. *J Non-Cryst Solids*, 1973; 12: 333
[38] Sommer F, Predel B, Assmann D. *Z Metallk*, 1977; 68: 347
[39] Cahn R W, Greer A L., In: Cahn R W, Haasen P eds., *Metastable States of Alloys*, North-Holland: Elsevier Science BV, 1996: 1724
[40] Dong C, Wang Q, Qiang J B, Wang Y M, Wu J, Li Y H, Chen W, Cheng X. *J Phys*, 2007; 49D: R273
[41] Faupel F, Frank W, Macht M P, Mehrer H, Naundof V, Rätzke K, Schober H R, Sharma S K, Teichler H. *Rev Mod Phys*, 2003; 75: 237

(责任编辑:毕淑娟)

